

# ĐÁNH GIÁ ẢNH HƯỞNG CỦA DUNG MÔI ĐỐI VỚI VIỆC CHUYỂN GRAPHENE TỪ ĐẾ ĐỒNG SANG ĐẾ $\text{SiO}_2/\text{Si}$

Nguyễn Thị Thu Hiền

Trường Đại học Công nghiệp Thực phẩm TP.HCM

Ngày gửi bài: 25/10/2014

Ngày chấp nhận đăng: 19/3/2015

## TÓM TẮT

Bài báo khảo sát ảnh hưởng của dung môi đến chất lượng của graphene bằng việc phân tích phổ Raman và UV-vis sau khi transfer graphene. Kết quả cho thấy rằng việc sử dụng dung môi acetone cho chất lượng graphene tốt nhất.

## ABSTRACT

In this paper, we focused on investigating the influence of the solvent to transfer graphene by analyzing graphene Raman and UV-vis Spectroscopy after transferring. Thereby we showed that using the acetone will optimize the process of transfer.

**Keyword:** graphene, transfer, raman spectroscopy...

## 1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Graphene là một tấm phẳng của các nguyên tử carbon được xếp chặt một cách dày đặc trong cấu trúc mạng tổ ong có bề dày một lớp nguyên tử, nó đã trở thành một cuộc cách mạng trong giới khoa học ở các lĩnh vực công nghệ nano và vật lý chất rắn nhờ các tính chất hiếm có. Graphene được mong chờ như một loại vật liệu có thể thay thế cho silicon trong lĩnh vực điện tử và ứng dụng trong những công nghệ tiên tiến khác [1].

Nhờ độ truyền quang học và độ dẫn điện cao, graphene đang được coi như một điện cực dẫn điện trong suốt tiềm năng. So với điện cực dẫn điện trong suốt truyền thống như indium tin oxide (ITO), màng graphene có độ bền cơ học cao, linh hoạt, và ổn định về mặt hóa học [2]. Tuy nhiên, để có thể chế tạo được điện cực dẫn trong suốt, người ta cần có một màng graphene đủ rộng. Hiện nay, phương pháp tối ưu để tạo ra các mẫu graphene đơn lớp có bề rộng lớn là phương pháp lắng đọng hơi hóa học (Chemical Vapor Deposition – CVD) [3]. Trong phương pháp này, người ta đã phát triển graphene trên các đế kim loại như Ni [4], Pd [5], Ru [6], Ir [7] và gần đây hơn là Cu [8]. Các nghiên cứu gần đây cũng cho thấy việc chế tạo graphene trên đế Cu sẽ tạo được các mẫu graphene có bề rộng lớn, chất lượng cao, đơn lớp và là ứng cử viên sáng giá cho việc thay thế ITO để trở thành điện cực trong suốt [9].

Tuy nhiên, hầu hết các ứng dụng của graphene đòi hỏi nó phải nằm trên một bề mặt cách điện. Điều này cho thấy người ta phải tìm cách chuyển graphene được phát triển trên một đế kim loại sang một đế thích hợp để tăng sự linh hoạt trong việc nghiên cứu và ứng dụng. Quá trình chuyển graphene từ đế kim loại sang đế khác thích hợp được gọi là quá trình *transfer graphene*. Hiện nay có một số phương pháp transfer graphene được sử dụng như phương pháp roll-to-roll [10] và phương pháp ăn mòn trực tiếp đế kim loại [11]. Phương pháp roll-to-roll là phương pháp transfer khô kết hợp với polymethyl methacrylate (PMMA). Phương pháp này có thể transfer graphene có kích thước đến 30 inch nhưng rất dễ làm hư hại graphene và kết quả mẫu graphene có điện trở khá lớn. Phương pháp thứ hai là: cho lớp đế được ăn mòn trực tiếp trong dung dịch axit (III) clorua với sự hỗ trợ của polydimethylsiloxane (PDMS). Phương pháp này cho kết quả transfer khá tốt nhưng quy trình thực hiện khá phức tạp và thời gian cũng khá dài.

Nghiên cứu này khảo sát quá trình transfer graphene từ đế Cu sang đế SiO<sub>2</sub>/Si nhờ sự hỗ trợ của PMMA có kết hợp với dung dịch sắt (III) clorua. Kết quả nhận thấy rằng quá trình chuyển graphene phải được thực hiện sao cho vẫn duy trì được chất lượng màng graphene trên đế mới, mật độ các vết nứt không lớn và hạn chế tối đa ảnh hưởng của tạp chất còn sót lại do các hóa chất trong quá trình transfer. Nghiên cứu cũng đánh giá được vai trò của việc lựa chọn dung môi để tẩy sạch hóa chất còn bám lại sau quá trình transfer. Các kết quả này nhằm định hướng cho việc chuyển graphene đạt được chất lượng tốt, có thể ứng dụng làm linh kiện và nhiều nghiên cứu khác

**2. QUY TRÌNH THỰC HIỆN TRANSFER GRAPHENE**

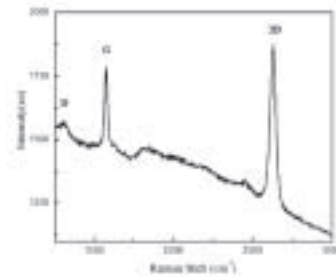


**Hình 1. Quy trình Transfer graphene**

Hình 1 thể hiện quy trình transfer graphene theo các bước sau:

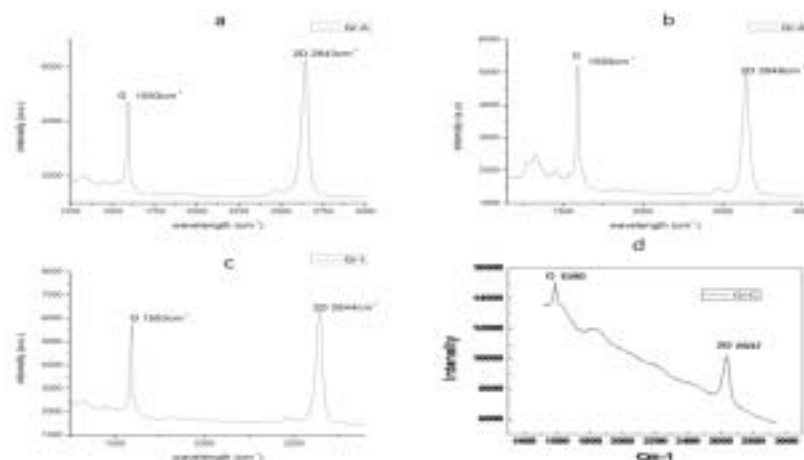
- *Xử lý đế Si:* đế Si được ngâm lần lượt trong các dung dịch acetone và iso propanol mỗi loại 1 giờ. Dùng súng hơi thổi cho bay dung môi, sau đó bảo quản trong hộp kín nắp.
- *Cắt và cố định lá đồng trên đế có graphene:* lá đồng theo kích thước phù hợp với đế Si. Sau đó cố định mẫu đồng trên một tấm nhựa dẻo PE bằng cách dính băng dính ở bốn mép mẫu đồng với tấm nhựa.
- *Đóng rắn lá đồng có trong graphene với PMMA:* thực hiện việc phủ quay (spin coating) cho hệ Gr/Cu/Pet với dung dịch PMMA. Tốc độ quay 1000 vòng/phút, (không rõ nghĩa). Sau khi spin coating, mẫu được sấy ở 60<sup>0</sup> C trong 1 giờ để PMMA đóng rắn.
- *Ăn mòn đồng:* dùng kéo cắt bỏ phần băng dính ở mép lá đồng, tách lá đồng khỏi tấm PE. Ngâm lá đồng trong dung dịch FeCl<sub>3</sub> 1.4M trong 35-45 phút.
- *Transfer:* chuyển mẫu ra khỏi dung dịch ăn mòn và cho vào petry nước cất để rửa màng PMMA/Gr, tiếp theo dùng lam thủy tinh transfer màng qua petry nước cất khác rồi từ đó transfer lên SiO<sub>2</sub>/Si. Ủ nhiệt ở 80<sup>0</sup>C trong 1 giờ.
- *Tẩy PMMA:* PMMA sẽ được tẩy với các dung môi khác nhau: (1) Acetone; (2) Acetone + Isopropanol; (3) Isopropanol; (4) Cloroform để lựa chọn dung môi tốt nhất.

### 3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN



**Hình 2. Phổ Raman của graphene trên đế đồng (graphene/Cu) được chế tạo bằng phương pháp CVD**

Hình 2 cho thấy các đỉnh phổ đặc trưng của graphene là D, G và 2D. Đối với graphene có các đỉnh D và G nằm ở vị trí  $1360\text{cm}^{-1}$  và  $1560\text{cm}^{-1}$ . Đỉnh G là do các nguyên tử carbon liên kết với nhau tạo thành vòng và chuỗi nguyên tử, và có thể bị thay đổi tùy vào bước sóng và năng lượng kích thích. Đỉnh D hình thành do các trạng thái  $\text{sp}^3$  trong mạng graphene. Cường độ đỉnh D so với đỉnh G càng thấp thì chứng tỏ chất lượng graphene càng tốt. Đỉnh G là đỉnh chính bên trong phổ Raman của Graphene, đại diện cho cấu hình liên kết phẳng  $\text{sp}^2$  của carbon để tạo thành graphene. Vị trí và độ rộng của đỉnh G cho biết độ dày của các lớp Graphene. Đỉnh G rất nhạy với tạp chất và có thể suy giảm cường độ nếu có tạp chất trong Graphene. Đỉnh D là đỉnh của tạp chất hay khuyết tật có trong màng Graphene. Đỉnh này là kết quả của quá trình dao động của 1 phonon bên trong mạng tinh thể. Đỉnh D thường nhỏ trong Graphene. Hơn nữa, cường độ đỉnh D tỷ lệ thuận với mức độ khuyết tật bên trong màng. Đỉnh 2D, hay còn gọi là đỉnh G' trong các nghiên cứu vật liệu liên quan đến carbon nanotubes. Đỉnh này như là đỉnh D thứ 2, nó là kết quả của quá trình dao động 2 phonon bên trong mạng tinh thể nhưng khác đỉnh D ở chỗ là không phải do các khuyết tật hay tạp chất gây ra. Hay nói cách khác, đỉnh 2D chỉ được dùng để xác định độ dày màng Graphene.



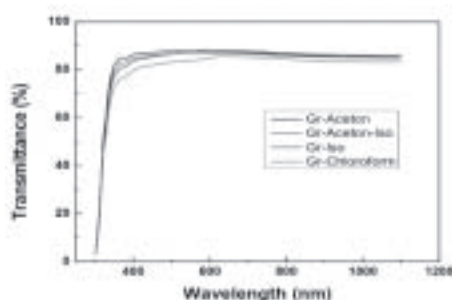
**Hình 3. Phổ Raman của graphene sau khi transfer và được tẩy PMMA bằng các dung môi khác nhau: (a) Acetone, (b) Acetone + Isopropanol, (c) Isopropanol, (d) Cloroform.**

Hình 3a, đỉnh G với dịch chuyển xanh so với đỉnh phổ chuẩn  $5\text{cm}^{-1}$ , chứng tỏ lớp dung môi chưa được xử lý hoàn toàn khi tẩy PMMA. Mặt khác, điều này cũng có thể do sự không tương hợp giữa bề mặt đế và màng graphene, tạo ra ứng suất trên màng graphene, dẫn đến làm dịch

chuyển đỉnh G. Đỉnh 2D với dịch chuyển đồ so với đỉnh phổ chuẩn  $40\text{cm}^{-1}$ , được giải thích do màng graphene xuất hiện ứng suất, sự sắp xếp cấu trúc màng bị thay đổi, nguyên nhân vì trong thao tác transfer làm xuất hiện bóng khí. Trong trường hợp, nếu PMMA còn vương lại trên màng graphene, các nhóm chức ester có mặt trong cấu trúc phân tử PMMA sẽ hấp thụ hơi ẩm trong không khí trong thực tế làm thí nghiệm ở môi trường không khí bình thường, có mặt các gốc -OH từ phân tử nước có thể gắn vào PMMA hoặc gắn vào màng graphene dẫn đến sự dịch chuyển đỉnh phổ 2D mạnh.

Hình 3b là kết quả của quá trình xử lý mẫu lần lượt bằng acetone và isopropalnlol mỗi dung môi được dùng để ngâm graphene trong 30 phút. Quan sát được vùng D có cường độ không ổn định, chứng tỏ mẫu còn tạp chất không xác minh được. Bởi vì sau khi xử lý dung môi, chúng tôi chưa xác định được liệu dung môi có thể còn vương lại, hay PMMA chưa được tẩy sạch dẫn đến sự bất ổn định trong vùng D. Nhưng so sánh với hình 3a cùng hình 3c là kết quả xử lý mẫu chỉ với isopropalnlol, thì chúng tôi đặt ra giả thuyết do dung môi hòa tan được hợp chất không phân cực mà PMMA là chất phân cực do thành phần  $-\text{CH}_3$  gây ra, nên PMMA tan không tốt trong dung môi, vì vậy có thể kết luận là còn PMMA trên màng Graphene.

Hình 3d cho thấy phổ bị nhiễu mạnh, chứng tỏ một lượng tạp chất không nhỏ chưa được tẩy rửa, nguyên nhân có thể được hiểu như độ hòa tan của polymer tùy thuộc vào khối lượng phân tử trung bình và độ đa phân tán của polymer đó, điều này phù hợp với kết quả nghiên cứu trong [14], và trong [12,13], cho thấy PMMA tan rất tốt trong dung môi chloroform, tuy còn hạn chế bởi ảnh hưởng của khối lượng phân tử trung bình, cấu trúc mạch polymer, lượng PMMA sử dụng...



**Hình 4. Phổ truyền qua UV-Vis của graphene sau khi transfer và được tẩy PMMA bằng Acetone (Gr-A), tẩy lần lượt với Acetone + Isopropanol (Gr-Acetone-Iso), Isopropanol (Gr-Iso), và Cloroform (Gr-Chloroform).**

Hình 4 là phổ truyền UB-vis của graphene với các dung môi tẩy rửa khác nhau kết quả cho thấy bốn mẫu có độ truyền qua trung bình khoảng 80% trong vùng khả kiến và rìa hồng ngoại. Ở khoảng bước sóng từ 380nm đến 600nm, mẫu xử lý bằng chloroform cho độ truyền qua thấp nhất, chứng tỏ PMMA chưa được tẩy rửa hoàn toàn trong dung môi chloroform, hình thành một lớp màng làm giảm độ truyền qua của màng graphene. Ngược lại, mẫu xử lý bằng acetone cho độ truyền qua cao nhất trong bốn mẫu, PMMA được tẩy rửa tốt khi xử lý bằng dung môi acetone.

#### 4. KẾT LUẬN

Việc chuyển Graphene được chế tạo bằng phương pháp CVD trên đế đồng sang đế cách điện  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  chịu sự ảnh hưởng của dung môi đến quá trình tẩy PMMA. Bằng cách phân tích phổ

Raman và UV-Vis, cho thấy sử dụng dung môi acetone sẽ giúp tối ưu hóa quá trình tẩy PMMA, làm giảm thiểu các tạp chất và cho được phổ có độ truyền qua cao.

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. K. S. Novoselov, V. I. Fal'ko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab & K. Kim, *Nature* **490**, p. 192–200 (2012)
- [2]. Helena Varela-Rizo, Ignacio Martín-Gullón, and Mauricio Terrones, *ACS Nano* **6** (6), p. 4565-4572 (2012)
- [3]. Alfonso Reina, Xiaoting Jia, John Ho, Daniel Nezich, Hyungbin Son, Vladimir Bulovic, Mildred S. Dresselhaus, and Jing Kong, *Nano Letters* **9** (1), 30-35 (2009)
- [4]. K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J.-H. Ahn, P. Kim, J.-Y. Choi and B. H. Hong, *Nature* **457**, p. 706-710 (2009)
- [5]. S.-Y. Kwon, C. V. Ciobanu, V. Petrova, V. B. Shenoy, J. Bareno, V. Gambin, I. Petrov and S. Kodambaka, *Nano Lett.* **9**, 3985 (2009)
- [6]. P. W. Sutter, J.-I. Flege and E. A. Sutter, *Nat. Mater.* **7**, 406 (2008)
- [7]. J. Coraux, A. T. N'Diaye, C. Busse and T. Michely, *Nano Lett.* **8**, 565 (2008)
- [8]. X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo and R. S. Ruoff, *Science* **324**, 1312 (2009)
- [9]. Cecilia Mattevi, Hokwon Kima and Manish Chhowalla, *J. Mater. Chem.* **21**, p. 3324-3334 (2011)
- [10]. Sukang Bae, Hyeongkeun Kim, Youngbin Lee, Xiangfan Xu, Jae-Sung Park, Yi Zheng, Jayakumar Balakrishnan, Tian Lei, Hye Ri Kim, Young Il Song, Young-Jin Kim, Kwang S. Kim, Barbaros Özyilmaz, Jong-Hyun Ahn, Byung Hee Hong & Sumio Iijima, *Nature Nanotechnology* **5**, p. 574–578 (2010)
- [11]. Lee Y, Bae S, Jang H, Jang S, Zhu SE, Sim SH, Song YI, Hong BH, Ahn JH, *Nano Lett.* **10**(2), p. 490-493 (2010)
- [12]. Önder Pekcan, Şaziye Uğur, *Polymer* **43**(6), p. 1937–1941 (2002)
- [13]. Ö. Pekcan, Ş Uğur, Y. Yılmaz, *Polymer* **38**(9), P. 2183–2189 (1997)
- [14]. Beth A. Miller-Chou, Jack L. Koenig, *Progress in Polymer Science* **28**(8), p. 1223–1270 (2003)